

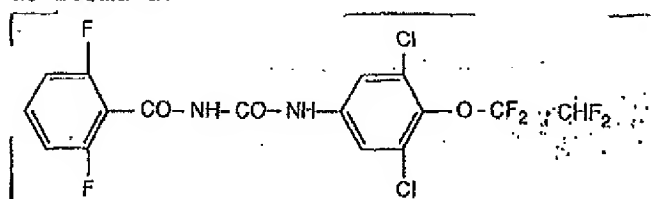
MEMORIA EXPLICATIVA

Este invento se refiere a nuevas N-benzoil-N'-2,5-dicloro-4-hexafluoropropiloxi-fenilureas substituidas, al procedimiento y productos intermediarios para prepararlas y al empleo de ellas en la lucha contra los parásitos.

Algunos compuestos conocidos estructuralmente cercanos a los de la invención, con propiedades pesticidas se dan a conocer en las siguientes patentes:

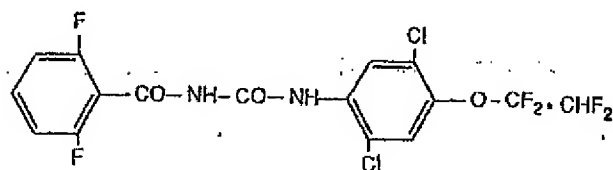
- Patente U.S. N°4.468.405, el compuesto N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[3,5-dicloro-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)-fenil]urea

de fórmula:



- Patente U.S. N°4.518.804, el compuesto del Ejemplo 1(B) N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[2,5-dicloro-4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)-fenil]urea

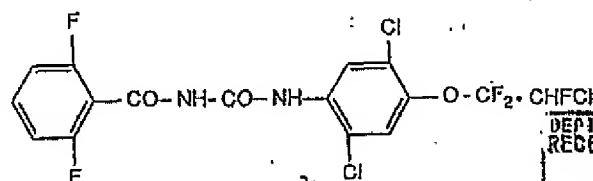
de fórmula:



o el compuesto del Ejemplo 2(B)

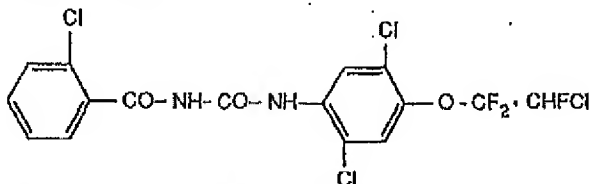
N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[2,5-dicloro-4-(2-cloro-1,1,2-tetrafluoroetoxi)-fenil]urea

de fórmula:



o el compuesto de Ejemplo 4

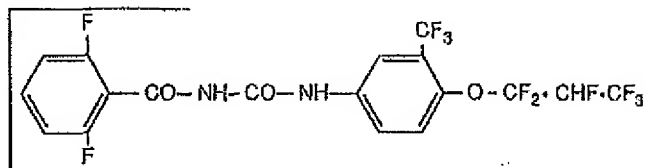
N-(2-clorobenzoyl)-N'-[2,5-dicloro-4-(2-cloro-1,1,2-trifluoroetoxi)-fenil]urea; o como el de fórmula:



- Patente U.S. N°4.348.412, el compuesto

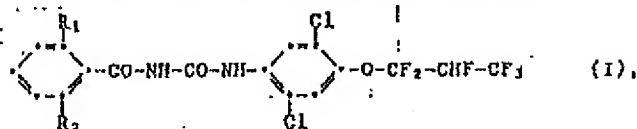
N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[3-trifluorometil-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-fenil]urea

de fórmula:



Se ha encontrado que los compuestos de la presente invención son superiores con respecto a la actividad insecticida en comparación a los compuestos conocidos en el arte previo.

En virtud de este invento se proponen nuevos compuestos de la fórmula I

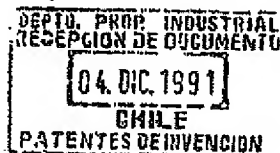


en la que  $R_1$  significa hidrógeno, flúor, cloro o metoxilo y  $R_2$  significa flúor, cloro o metoxilo, lo mismo que sus sales.

Cabe destacar particularmente los compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  significa hidrógeno, flúor o cloro y  $R_2$  significa flúor, cloro o metoxilo.

Son importantes además los compuestos de la fórmula I en los que  $R_1$  y  $R_2$  significan al mismo tiempo flúor, cloro o metoxilo.

Otros compuestos de la fórmula I preferidos se caracterizan en que



$R_1$  significa hidrógeno, flúor o cloro

y

$R_2$  significa flúor o cloro,

o bien en que

$R_1$  significa hidrógeno o flúor

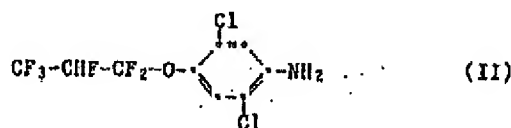
y

$R_2$  significa flúor o cloro.

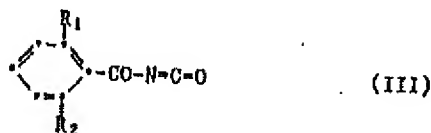
Los compuestos de la fórmula I pueden prepararse de manera análoga a procedimientos ya de sí conocidos (véase, por ejemplo, las publicaciones de patente alemana n° 2 123 236, 2 601 780 y 3 240 975).

Así, por ejemplo, puede obtenerse un compuesto de la fórmula I mediante reacción:

a) del compuesto de la fórmula II

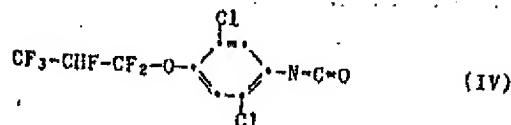


con un compuesto de la fórmula III

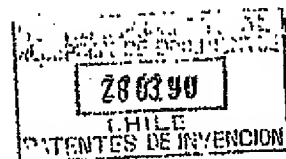


o bien

b) del compuesto de la fórmula IV

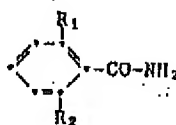


con un compuesto de la fórmula V



38688

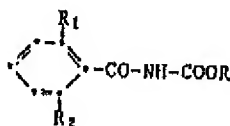
005



(V).

o bien

c) del compuesto de la fórmula II con un compuesto de la fórmula VI



(VI).

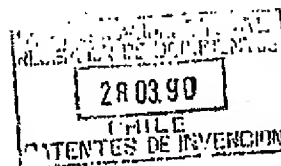
teniendo en las fórmulas anteriores II a VI los radicales

$R_1$  y  $R_2$  los mismos significados que se les han asignado para la fórmula I,

mientras que

$R$  significa un radical alquílico de 1 a 8 átomos de carbono, que eventualmente está substituido con halógeno, preferentemente con cloro.

Los procedimientos a), b) y c) que se han expuesto pueden realizarse preferentemente con presión normal y en presencia de un disolvente o diluyente orgánico. En calidad de disolventes o diluentes son aptos por ejemplo los éteres y los compuestos etéreos, como el éter dietílico, el éter diisopropílico, el éter dibutílico, el dioxano, el dimetoxietano y el tetrahydrofurano; las carbonamidas, N,N-dialquiladas; los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos y también los halogenados, particularmente el benceno, el tolueno, el xileno, el cloroformo, el clo-



38688

006

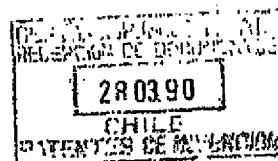
5 ruro de metileno, el tetracloruro de carbono y el clorobenceno; los nitrilos, como el acetonitrilo o el propionitrilo; el sulfóxido de dimetilo; y asimismo las cetonas, como por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisopropilcetona y la metilisobutilcetona.

10 El procedimiento a) se realiza por lo general a temperatura de  $-10$  a  $+200^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a temperatura entre  $0$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo a la temperatura del ambiente, eventualmente en presencia de una base orgánica, por ejemplo en presencia de trietilamina.

15 El procedimiento b) se realiza a temperatura de  $0$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , preferentemente al punto de ebullición del disolvente que se emplee, y eventualmente en presencia de una base orgánica, como la piridina, y/o con adición de un metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente sodio.

20 Para el procedimiento c), o sea para la reacción de los uretanos de la fórmula VI con una anilina de la fórmula II, se prefieren temperaturas entre unos  $60^{\circ}\text{C}$  y el punto de ebullición de la mezcla reaccional respectiva y se emplean en particular como disolvente hidrocarburos aromáticos, como el tolueno, los xilenos, el clorobenceno, etcétera.

25 Las materias de partida de las fórmulas III y V son conocidas y pueden prepararse por procedimientos análogos a los conocidos. La anilina de partida de la fórmula II es un compuesto novedoso, que constituye tam-

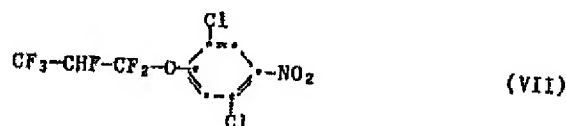


38688

007

bién objeto del invento aquí expuesto.

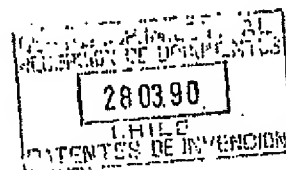
El compuesto de la fórmula II puede prepararse de manera ya de sí conocida hidrogenando en analogía con el procedimiento reseñado en J. Org. Chem. 29 (1964), 1 (véase también la bibliografía allí citada) el p-nitro-benceno substituído apropiadamente de la fórmula VII

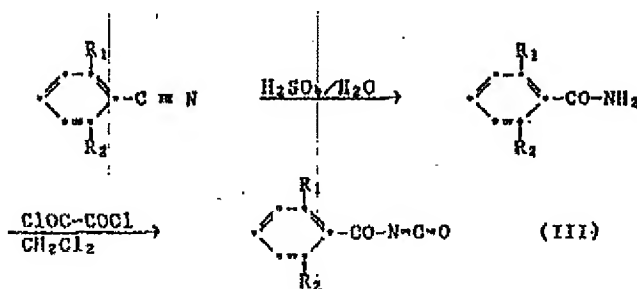


Pero también por reducción química (por ejemplo, mediante cloruro de Sn-(II)/HCl) del compuesto nítro de la fórmula VII se puede llegar a la anilina de la fórmula II (véase Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 11/1, 422).

El propio compuesto de la fórmula VII es asequible por haloalquilación de 2,5-dicloro-4-nitrofenol. Otra posibilidad para preparar la anilina de la fórmula II consiste en haloalquilar de manera correspondiente la 2,5-dicloro-4-hidroxianilina acilada y luego excluir el grupo acílico, por ejemplo mediante hidrólisis ácida; o en efectuar la haloalquilación con una sal (el clorhidrato, por ejemplo) de la 2,5-dicloro-4-hidroxianilina.

A los isocianatos de benzóilo de la fórmula III puede llegarse, entre otras vías, de la manera siguiente (véase J. Agr. Food Chem. 21, 348 y 993; 1973):



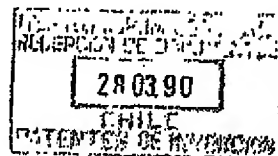


El isocianato de 4-(hexafluoropropiloxi)-fe-  
nilo de la fórmula IV (punto de ebullición: 95° C a 0,01  
Torr) puede prepararse, por ejemplo, mediante fosgenación  
de la anilina de la fórmula II según los métodos de uso  
corriente y constituye también un objeto del invento. Las  
benzamidias de la fórmula V empleadas además como materias  
de partida son conocidas (véase, por ejemplo, Beilstein,  
"Handbuch der organischen Chemie", vol. 9, página 336).

Los uretanos de la fórmula VI pueden obtenerse  
de manera ya de sí conocida, por reacción de un iso-  
cianato de benzoilo de la fórmula III con un alcohol co-  
rrespondiente o por reacción de una benzamida de la fór-  
mula V, en presencia de un compuesto básico, con un éster  
correspondiente del ácido clorofórmico, Cl-COOR.

A los nuevos compuestos de la fórmula I per-  
tenecen también, en virtud del invento, las sales de  
ellos, las cuales se distinguen no sólo por alta acción  
insecticida, sino además por buena solubilidad en los di-  
solventes y los diluentes, sobre todo en los disolventes  
orgánicos, y por mejor facilidad de formulación.

Merecen destacarse las sales metálicas de los  
compuestos de la fórmula I pertenecientes a este invento,

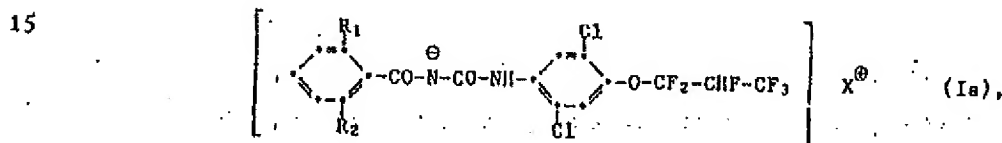


38688

009

en particular sus sales alcalinas y alcalinotárreas, pre-  
ferentemente las sales sódicas y las potásicas. Estas sa-  
les se preparan de manera ya de sí conocida; por ejemplo,  
mediante reacción de un compuesto de la fórmula I con un  
5 alcanolato metálico, como el etilato sódico o el metilato  
potásico. Con una sal determinada pueden obtenerse por  
transalificación sales deseadas de otros metales.

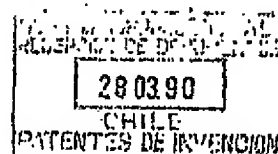
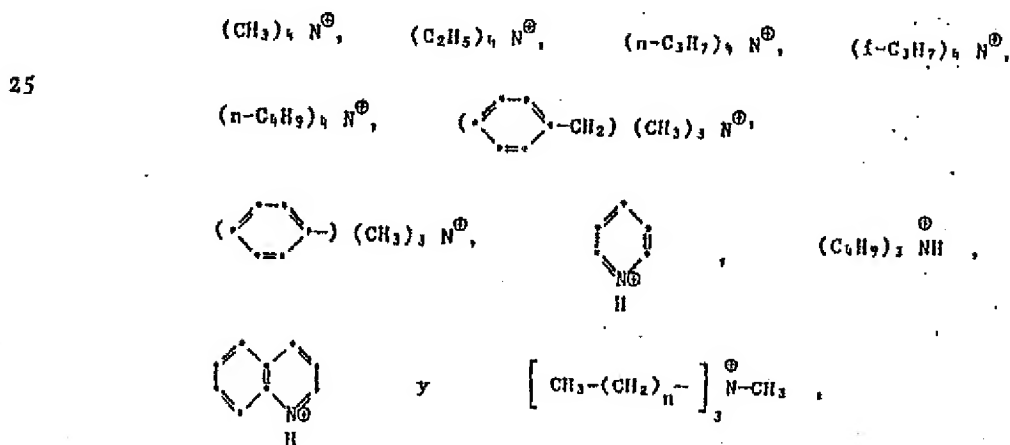
Tienen importancia especial las sales de los  
10 compuestos de la fórmula I con bases orgánicas, las cua-  
les se caracterizan fundamentalmente por la presencia de  
un átomo de nitrógeno cuaternario. Estas sales correspon-  
den a la fórmula I a)



en la que

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los mismos significados que antes y  
20 X<sup>⊕</sup> significa el catión de una base orgánica.

De preferencia, X<sup>⊕</sup> representa los cationes  
orgánicos siguientes:



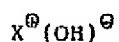


38688

010

en los que  $n$  significa un número por valor de 8 a 12.

Por sales conformes a la fórmula I a) se entienden también las mezclas de estas sales con diferentes cationes. Las sales de la fórmula I a) pueden prepararse de manera ya de sí conocida, por reacción de un compuesto de la fórmula I con hidróxidos de amonio correspondientes de la fórmula

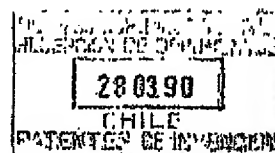


donde

$X^{\oplus}$  tiene el mismo significado que se le ha asignado antes.

Sorprendentemente se ha hallado que los compuestos de la fórmula I aquí expuestos y sus sales presentan, además de buena compatibilidad para las plantas y escasa toxicidad para los animales de sangre caliente, actividad excelente como agentes antiparasitarios. Se prestan, sobre todo, para combatir a los insectos y a los representantes del orden de los acáridos que afectan a las plantas y a los animales.

En particular, los compuestos de la fórmula I son aptos para combatir a los insectos de los órdenes siguientes: lepidópteros, coleópteros, homópteros, heterópteros, dípteros, tisanópteros, ortópteros, anopluros, sifonápteros, malófagos, tisanuros, isópteros, psocópteros e himenópteros, lo mismo que a los representantes del orden de los acáridos pertenecientes a las familias de los ixódidos, los argásidos, los tetraníquidos y los dermanísidos.



38688

011

Además de ser activos contra los mûscidos, como por ejemplo la Musca domestica y las larvas de los mosquitos, los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse también para combatir a los insectos devoradores perjudiciales para las plantas en las plantaciones ornamentales y las de utilidad, particularmente en los cultivos de algodón (por ejemplo, contra Spodoptera littoralis y Heliothis virescens), lo mismo que en los cultivos de frutas y hortalizas (por ejemplo, contra Laspeyresia pomonella, Leptinotarsa decemlineata y Epilaeus varivestis).

Los compuestos de la fórmula I se distinguen por destacada acción ovicida, y sobre todo larvicida, contra los insectos, en particular contra las larvas de los insectos nocivos devoradores. Cuando los compuestos de la fórmula I son ingeridos con el alimento por los estadios adultos de los insectos, se comprueba en muchos casos, principalmente en los coleópteros, como por ejemplo el Anthonomus grandis, mengua de la puesta de huevos y/o índice de eclosión reducido.

Los compuestos de la fórmula I pueden utilizarse además para combatir a los ectoparásitos, como la Lucilia sericata, en los animales domésticos y los animales útiles, por ejemplo mediante tratamiento de los propios animales, de los establos y de los pastos.

Los compuestos de la fórmula I son aptos también para combatir a las especies siguientes de ácaros que atacan a los cultivos de frutas y hortalizas: Tetra-



38688

012

nychus urticae, Tetranychus cinnabarinus, Panonychus ulmi, Broybia rubrioculus, Panonychus citri, Eriophyes piri, Eriophyes ribis, Eriophyes vitis, Tarsonemus pallidus, Phyllocoptes vitis y Phyllocoptura oleivora.

5

La buena acción pesticida de los compuestos de la fórmula I conformes a este invento corresponde a un índice de exterminio (mortalidad) de 50 a 60 %, por lo menos, de dichos parásitos.

10

La acción de los compuestos conformes a este invento o de los agentes que los contienen puede ensancharse considerablemente y acomodarse a ciertas circunstancias por adición de otros insecticidas y/o acaricidas.

15

En concepto de aditivos entran en consideración, por ejemplo, los representantes de las clases siguientes de materias:

20

compuestos de fósforo orgánicos,

nitrofenoles y derivados,

formamidinas,

ureas,

carbamatos,

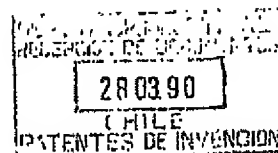
25

piretroides,

hidrocarburos clorados

y preparados de Bacillus thuringiensis.

Los compuestos de la fórmula I se emplean en forma inalterada o, preferentemente, junto con los coadyuvantes que son de uso corriente en la técnica de las formulaciones, y por tanto se elaboran de manera

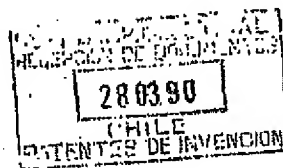


38688 013

conocida, por ejemplo en forma de concentrados para emulsión, de soluciones directamente aspersibles o diluibles, de emulsiones diluidas, de polvos para aspersiones, de polvos solubles, de agentes para espolvoreo, de granu-  
5 lados y también de encapsulaciones, por ejemplo en materias poliméricas. Los métodos de aplicación, tales como la aspersión, la nebulización, el espolvoreo, el esparcimiento o el riego, se eligen, lo mismo que el tipo de  
10 los agentes, de acuerdo con los fines que se persiguen y las circunstancias del caso.

Las formulaciones, o sea los agentes, las preparaciones o las composiciones que contienen la mate-  
15 ria activa de la fórmula I, o respectivamente combinaciones de estas materias activas con otros insecticidas o acaricidas, y eventualmente una materia suplementaria sólida o líquida, se preparan de manera conocida, por ejemplo mediante mixturación y/o molturación íntimas  
20 de las materias activas con agentes extensores, como son por ejemplo los disolventes, las materias de vehículo sólidas y, en ocasiones, los compuestos tensioactivos (surfactantes).

25 En calidad de disolventes merecen consideración los hidrocarburos aromáticos, preferentemente las fracciones de 8 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo las mezclas de xilenos o las naftalinas substituidas; los ésteres de ácido ftálico, como el ftalato de dibutilo y el ftalato de dioctilo; los hidrocarburos alifáticos, como el ciclohexano o las parafinas; los alcoholes y



38688

014

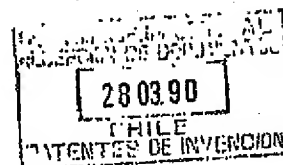
glicoles, lo mismo que sus éteres y ésteres, como el etanol, el etilenglicol y el éter monometílico o monoetilico de etilenglicol; las cetonas, como la ciclohexanona; los disolventes fuertemente polares, como la N-metil-2-pirrolidona, el sulfóxido de dimetilo y la dimetilformamida; y también los aceites vegetales, eventualmente epoxidados, como el aceite epoxidado de coco o el aceite de soja; o el agua.

En concepto de materias de vehículo sólidas, para los agentes de espolvoreo y los polvos dispersables por ejemplo, se emplean por lo regular moliendas de piedras naturales, como la calcita, el talco, el caolín; la montmorillonita o la atapulgita.

Para mejorar las propiedades físicas pueden añadirse también ácidos silícicos microdispersos o aún polimerizados adsorbentes microdispersos.

En concepto de soportes adsorbentes en grano, para granulados, se toman en consideración los tipos porosos, como por ejemplo la piedra pómez, el ladrillo molido, la sepiolita o la bentonita; y como materiales de soporte no sorbentes, la calcita o la arena por ejemplo. Es posible además el empleo de una multitud de materiales pregranulados, de naturaleza inorgánica u orgánica, como en particular la dolomita o los residuos desmenuzados de vegetales.

En calidad de compuestos tensioactivos se toman en consideración, según cuál sea la naturaleza



38688

015

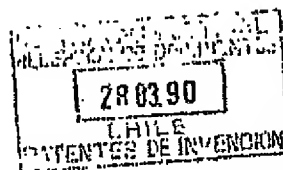
de la materia activa de la fórmula I que se haya de formular o de las combinaciones de estas materias activas con otros insecticidas o acaricidas, tensioactivos no ionógenos, cationactivos y/o anionactivos que tengan buenas propiedades de emulsionabilidad, dispersabilidad y humectabilidad. Se entienden también por tensioactivos las mezclas de éstos.

Tensioactivos aniónicos adecuados pueden serlo tanto los llamados "jabones hidrosolubles" como los compuestos tensioactivos de origen sintético solubles en agua.

En calidad de jabones son apropiadas las sales alcalinas, las sales alcalinotérreas y las sales amónicas, eventualmente substituídas, de ácidos grasos superiores (10 a 22 átomos de carbono), como por ejemplo las sales sódicas o potásicas del ácido esteárico o del ácido oleico, o bien de mezclas naturales de ácidos grasos, que pueden obtenerse, por ejemplo, del aceite de coco o del aceite de sebo. También merecen citarse como tensioactivos las sales metil-táuricas de ácido graso, lo mismo que los fosfolípidos, tanto modificados como no modificados.

No obstante, es más frecuente el empleo de los tensioactivos llamados "sintéticos", en particular los sulfonatos grasos, los sulfatos grasos, los derivados de bencimidazol sulfonados o los sulfonatos de alquilario.

Los sulfonatos grasos y los sulfatos grasos



38688 016

se hallan por lo regular en forma de sales alcalinas, de sales alcalinotérreas o de sales amónicas, eventualmente substituídas, y presentan por lo general un radical alquílico de 8 a 22 átomos de carbono, entendiéndose, incluía también en el concepto de alquilo la porción alquímica de los radicales de acilo; por ejemplo, la sal sódica o cálcica del ácido ligninsulfónico, del éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfatos de alcohol graso preparada a partir de ácidos grasos naturales.

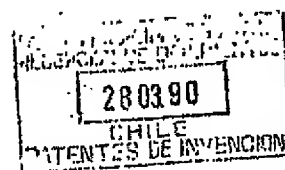
Pertenecen también a este sector las sales de los ésteres sulfúricos y los ácidos sulfónicos de aductos de óxido de etileno a alcoholes grasos.

Los derivados de bencimidazol sulfonados contienen preferentemente dos grupos de ácido sulfónico y un radical de ácido graso con unos 8 a 22 átomos de carbono.

Sulfonatos de alquilarilo son, por ejemplo, las sales sódicas, cálcicas o trietanolamínicas del ácido dodecylbencensulfónico, del ácido dibutilnaftalinsulfónico o de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído.

Entran también en consideración los fosfatos correspondientes, como por ejemplo las sales del éster fosfórico de un aducto de óxido de etileno a p-nonilfenol-(4-14).

En concepto de tensioactivos no iónicos

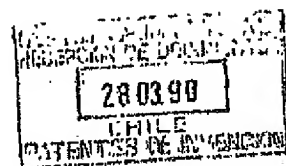


interesan en primer término los derivados de éter poliglicólico de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, ácidos grasos, saturados o insaturados, y alquillfenoles, los cuales pueden contener de 3 a 30 grupos de éter glicólico y de 8 a 20 átomos de carbono en el radical de hidrocarburo (alifático) y de 6 a 18 átomos de carbono en el radical alquílico de los alquillfenoles.

Otros tensioactivos no iónicos apropiados son los aductos, solubles en agua y portadores de 20 a 250 grupos de éter etilenglicólico y de 10 a 100 grupos de éter propilenglicólico, de óxido de polietileno a polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol con 1 a 10 átomos de carbono en la cadena alquímica. Dichos compuestos contienen habitualmente de 1 a 5 unidades de etilenglicol por cada unidad de propilenglicol.

Como ejemplos de tensioactivos no iónicos merecen consideración los nonilfenolpolietoxietanoles, los éteres poliglicólicos de aceite de ricino, los aductos de óxido de polietileno a polipropileno, el tributilfenoxi-polietoxietanol, el polietilenglicol y el octilfenoxipolietoxietanol. También entran en consideración los ésteres de ácido graso del polioxietilensorbitán, como el trioleato de polioxietilensorbitán.

En el caso de los tensioactivos catiónicos se trata sobre todo de sales amónicas cuaternarias que contienen como N-substituyentes un radical, a lo menos,





38688

de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono y, como otros substituyentes más, radicales inferiores; eventualmente halogenados, de alquilo, radicales de bencilo o radicales inferiores de hidroxialquilo. Las sales se hallan preferentemente en forma de haluros, de sulfatos de metilo o de sulfatos de etilo, como por ejemplo el cloruro de esteariltrimetilamonio o el bromuro de bencil-di-(2-cloroetil)-etil-amonio.

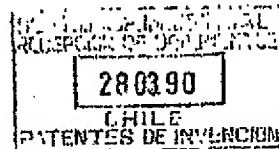
Los tensioactivos de uso corriente en la técnica de las formulaciones están descritos en las publicaciones siguientes, entre otras:

"Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual",  
MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1979.

Dr. Helmut Stache, "Tensid Taschenbuch",  
Carl Hanser Verlag, Munich-Viena, 1981.

Las preparaciones agroquímicas contienen por lo regular de 0,1 a 99 %, en particular de 0,1 a 95 %, de materia activa de la fórmula I o de combinaciones de estas materias activas con otros insecticidas o acaricidas, de 1 a 99,9 % de un suplemento sólido o líquido y de 0 a 25 %, en particular de 0,1 a 20 %, de un tensioactivo.

Mientras que como artículo comercial se prefieren más bien los agentes concentrados, el usuario final suele utilizar preparaciones diluidas, las cuales presentan concentraciones de materia activa mucho más pequeñas.



38688

019

Los agentes pueden contener también otros suplementos, tales como estabilizadores, antiespumantes, reguladores de la viscosidad, aglomerantes, fijadores y asimismo fertilizantes u otras materias activas para el logro de efectos especiales.

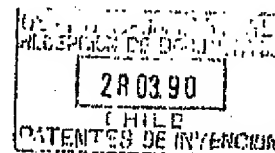
EJEMPLO 1

a) Preparación de 2,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropiloxi)-anilina:

Se remueven en una autoclave 47 gramos de 4-acetilamino-2,5-diclorofenol junto con 154 gramos de solución del hidróxido potásico al 90 % y 130 cc de dimetilformamida. Se insuflan luego en la autoclave cerrada 75,8 gramos de hexafluoropropileno. Se agita la mezcla durante 20 horas a 70° C y con la presión que se va estableciendo dentro de la autoclave.

Después del enfriamiento, se concentra la mezcla en el evaporador giratorio y se disuelve el residuo en cloruro de metileno. Se lava con agua la solución resultante, se la seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se la concentra. El producto bruto que queda como residuo se cromatografía en una columna de gel de sílice (1 metro de longitud, 10 centímetros de diámetro) con una mezcla de tolueno y acetona (11:1).

Se obtiene el 4-acetilamino-2,5-dicloro-1-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropiloxi)-benceno, en forma de cristales de color amarillo claro (punto de fusión: 93-95° C), de los que 26 gramos se mantienen en reflujo du-



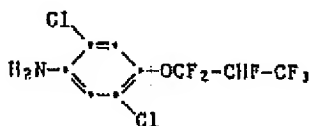
38688

020

rante 10 horas con 110 cc de etanol y 35,6 cc de ácido clorhídrico al 37 %.

Se concentra luego la mezcla reaccional, se la diluye con agua de hielo y se la alcaliniza débilmente. De la mezcla se extrae el producto con cloruro de metileno. Se lava con agua la fase de extracto orgánico, se la seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se la concentra y se purifica el residuo por destilación.

Se obtiene de esta modo el compuesto del título, de la fórmula

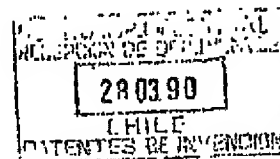


en forma de líquido incoloro, con punto de ebullición de  $81-83^\circ \text{C}$  a 0,05 Torr.

b) Preparación de N-(2,6-trifluorobenzoyl)-N'-(2,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-fenil)-urea

Se disuelven con agitación en 50 cc de tolueno seco 4,7 gramos de 2,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-anilina y se trata la solución, a la temperatura del ambiente y con exclusión de la humedad, con 2,62 gramos de isocianato de 2,6-difluorobenzoylo disueltos en 10 cc de tolueno seco.

Se sigue agitando la preparación a la temperatura del ambiente durante 10 horas. Luego se excluye



38688

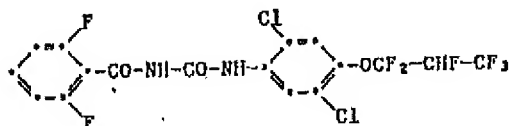
021

en el evaporador giratorio alrededor del 75 % del disolvente, se filtra por succión el residuo precipitado, se le lava con un poco de tolueno frío y con hexano y luego se le seca en vacío.

5

Se obtiene así el compuesto del título, de la fórmula

10



en forma de polvo blanco y cristalino, de punto de fusión 174-175° C. (Compuesto n° 1).

15

De manera correspondiente a la que acaba de describirse se preparan también los compuestos de la fórmula I siguientes:

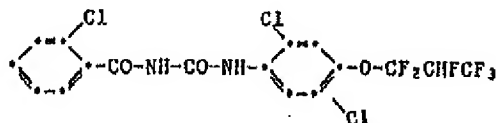
20

Compuesto  
n°

P. de f.

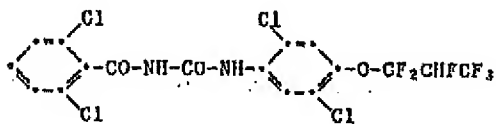
25

2



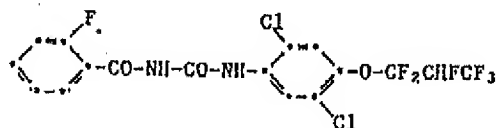
165-166°C

3

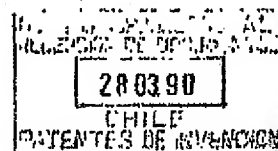


188-190°C

4



143-145°C



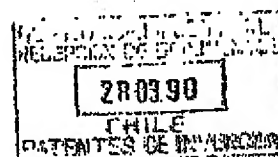
38688

022

Compuesto n°		P. de f.
5.		135-137°C
6.		176-177°C
10.		177-178°C
15.		162-163°C
20.		190-191°C

20. c) Preparación de la sal sódica del Compuesto n° 1:

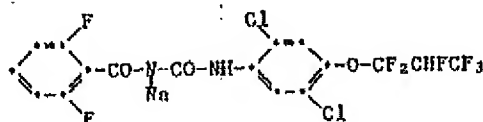
Se suspenden en 20 cc de metanol absoluto 9,58 gramos de N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-[2,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropiloxi)-fenil]-urea. Se instala en esta suspensión, agitando, una solución de 0,43 gramos de sodio en 30 cc de metanol absoluto. Se origina entonces una solución límpida. Se concentra ésta y se seca en vacío, a la temperatura del ambiente, el residuo que ha quedado.



38688

023

Se obtiene así en forma de cristales incoloros el compuesto del título, de la fórmula



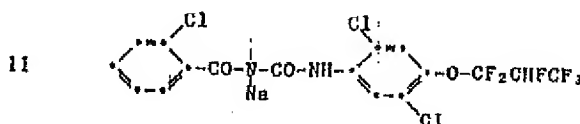
Punto de fusión: 169-171° C, con descomposición, (Compuesto n° 1).

5

Procediendo de la manera que acaba de describirse se prepara además la sal siguiente del Compuesto n° 2, de la fórmula:

10 Compuesto  
n°

P. de f.



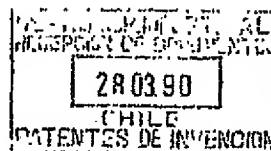
a partir de  
140° C / desc.

15

d) Preparación de la sal tetrabutilamónica del  
Compuesto n° 1:

Se suspenden en 30 cc de metanol 2,56 gramos de N-(2,6-difluorobenzoyl)-N'-(2,5-dicloro-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropiloxi)-fenil)-urea. Se añaden a esta sus-  
20 -pensión, agitando, 5,2 gramos de una solución metanólica que contiene 1,3 gramos de hidróxido de tetra-n-butilamónio.

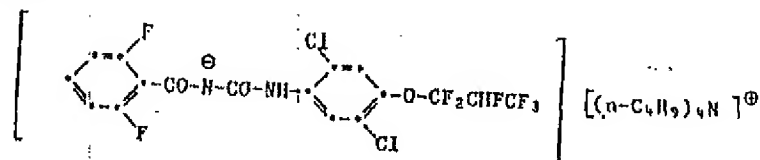
Se origina una solución límpida. Se concentra  
25 esta solución, se suspende en hexano el producto bruto que ha quedado como residuo, se filtra por succión, se lava otra vez con hexano en el filtro de vacío y luego se seca.



38688

024

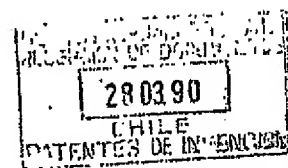
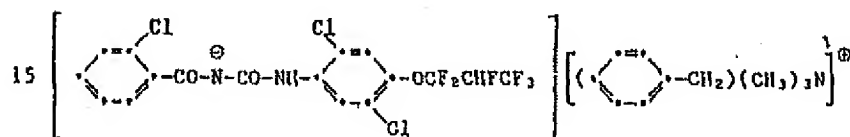
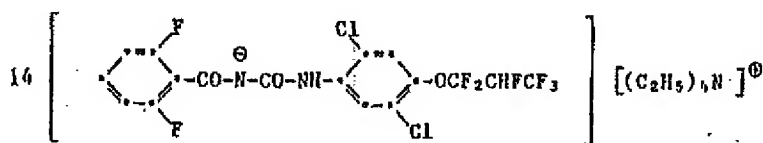
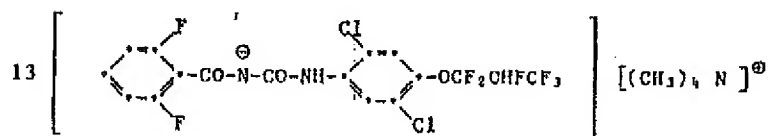
Se obtiene así el compuesto del título, de la fórmula



en forma de cristales incoloros, de punto de fusión 110° C. (Compuesto n° 12).

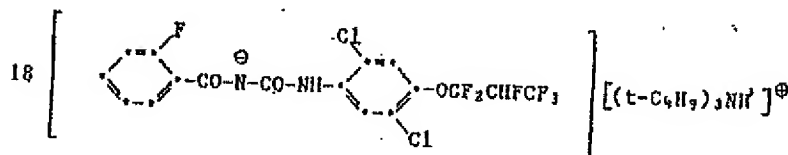
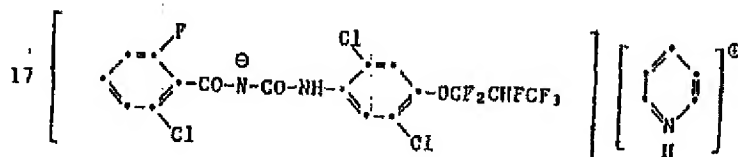
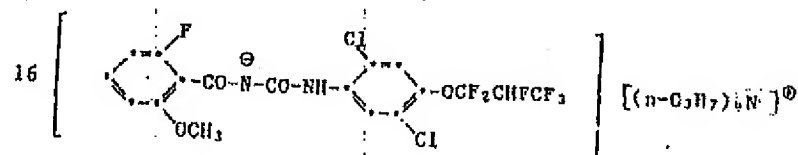
Procediendo tal como acaba de describirse pueden prepararse además las sales de la fórmula Ia siguientes:

Compuesto  
n°



38688

025



EJEMPLO 2

FORMULACIONES PARA MATERIAS ACTIVAS DE LA FORMULA I  
CONFORMES AL EJEMPLO 1 Y RESPECTIVAMENTE COMBINACIONES  
DE ESTAS MATERIAS ACTIVAS CON OTROS INSECTICIDAS

O ACARICIDAS

(% = porcentaje en peso)

1. Polvos para aspersiones

Materia activa o combinación

de materias activas

Sulfonato sódico de lignina

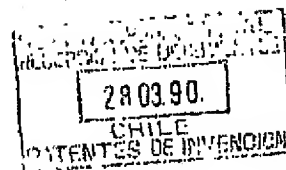
Sulfato sódico de laurilo

a) b) c)

25 % 50 % 75 %

5 % 5 % -

3 % - 5 %





38688

026

	Diisobutilnaftalinsulfonato sódico	-	6 %	10 %
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(7-8 moles de óxido de etileno)	-	2 %	-
	Acido silícico microdisperso	5 %	10 %	10 %
5	Caolín	62 %	27 %	-

Se mezcla bien la materia activa, o la combinación de materias activas, con las substancias suplementarias y se muele bien en un molino adecuado. Se obtienen así polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

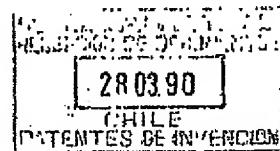
2. Concentrado para emulsión.

15	Materia activa o combinación			
	de materias activas		10 %	
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(4-5 moles de óxido de etileno)		1 %	
20	Dodecibencensulfonato cálcico		3 %	
	Eter poliglicólico de aceite de			
	ricino (36 moles de óxido de etileno)		4 %	
	Ciclohexanona		30 %	
25	Mezcla de xilenos		50 %	

De este concentrado pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee.

3. Agentes para espolvoreo

	Materia activa o combinación	a)	b)
	de materias activas	5 %	8 %



38688

026

	Diisobutilnaftalinsulfonato sódico	-	6 %	10 %
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(7-8 moles de óxido de etileno)	-	2 %	-
	Acido silícico microdisperso	5 %	10 %	10 %
5	Caolín	62 %	27 %	-

Se mezcla bien la materia activa, o la combinación de materias activas, con las substancias suplementarias y se muele bien en un molino adecuado. Se obtienen así polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

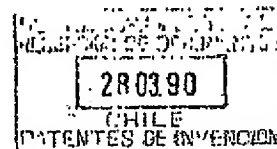
2. Concentrado para emulsión

15	Materia activa o combinación			
	de materias activas		10 %	
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(4-5 moles de óxido de etileno)		1 %	
20	Dodecylbencensulfonato cálcico		3 %	
	Eter poliglicólico de aceite de			
	ricino (36 moles de óxido de etileno)		4 %	
	Ciclohexanona		30 %	
25	Mezcla de xilenos		50 %	

De este concentrado pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee.

3. Agentes para espolvoreo

	Materia activa o combinación	a)	b)
	de materias activas	5 %	8 %



38688

026

	Diisobutilnaftalinsulfonato sódico	-	6 %	10 %
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(7-8 moles de óxido de etileno)	-	2 %	-
	Acido silícico microdisperso	5 %	10 %	10 %
5	Caolín	62 %	27 %	-

Se mezcla bien la materia activa, o la combinación de materias activas, con las substancias suplementarias y se muele bien en un molino adecuado. Se obtienen así polvos para aspersiones que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de cualquier concentración que se desee.

2. Concentrado para emulsión.

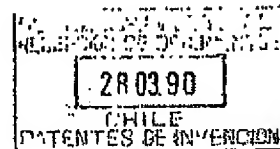
15	Materia activa o combinación			
	de materias activas		10 %	
	Eter octilfenolpolietilenglicólico			
	(4-5 moles de óxido de etileno)		1 %	
20	Dodecylbencensulfonato cálcico		3 %	
	Eter poliglicólico de aceite de			
	ricino (36 moles de óxido de etileno)		4 %	
	Ciclohexanona		30 %	
25	Mezcla de xilenos		50 %	

De este concentrado pueden prepararse por dilución con agua emulsiones de cualquier concentración que se desee.

3. Agentes para espolvoreo

a) b)

Materia activa o combinación	
de materias activas	5 % 8 %



38688

027

Talco

95 %

Caolín

92 %

Se obtienen agentes de espolvoreo listos para el uso mezclando la materia activa, o la combinación de materias activas, con el soporte y moliendo en un molino adecuado.

5

#### 4. Granulado de extrusión

Materia activa o combinación

de materias activas

10 %

20

Sulfonato sódico de lignina

2 %

Carboximetilcelulosa

1 %

Caolín

87 %

15

Se mezcla la materia activa, o la combinación de materias activas, con las sustancias suplementarias, se muele y se humecta con agua. Se extruye esta mezcla, se la granula y a continuación se seca en corriente de aire.

20

#### 5. Granulado con cobertura

Materia activa o combinación

de materias activas

3 %

25

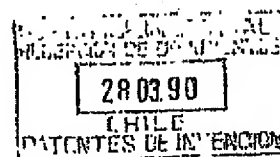
Poliethylenglicol (de peso molecular 200)

3 %

Caolín

94 %

En una mezcladora, se aplica uniformemente al caolín, humectado con el poliethylenglicol, la materia activa, o la combinación de materias activas, molida finalmente. De esta manera se obtienen granulados con cobertura, que no desprenden polvillo.



38688

028

6. Concentrado para suspensión

Materia activa o combinación

de materia activa 40 %

Etilenglicol 10 %

5 Eter nonilfenolpolietilenglicólico

(15 moles de óxido de etileno) 6 %

Sulfonato sódico de lignina 10 %

Carboximetilcelulosa 1 %

10 Solución acuosa de 37 % de formaldehído 0,2 %

Acorte de silicona en forma de una emulsión

acuosa al 75 % 0,8 %

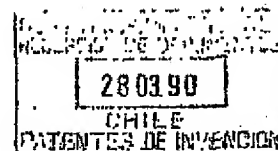
Agua 32 %

15 Se mezcla íntimamente la materia activa o la  
combinación de materias activas, molida finamente, con  
las sustancias suplementarias. Se obtiene así un concen-  
20 trado para suspensión del que, por dilución con agua,  
pueden formarse suspensiones de cualquier concentración  
que se desee.

EJEMPLO 3

Acción contra Musca domestica

25 Se pesan en vasos 50 gramos cada vez de  
substrato nutritivo para cresas recién preparado. Con  
pipeta, se echa en el substrato nutritivo depositado  
en los vasos cierta cantidad de una solución acetónica  
de 1 % en peso de la materia activa correspondiente,  
de modo que resulte una concentración de materia activa  
de 800 ppm. Después de la mixturación del substrato,



38688

029

se deja evaporar la acetona durante 20 horas por lo menos.

5. En cada uno de los vasos que contienen el substrato nutritivo así tratado se colocan luego, por cada materia activa y cada concentración, 25 cresas de un día de Musca domestica. Cuando las cresas se han convertido en crisálidas, se separan del substrato, por arrastre con agua, las crisálidas formadas y se las deposita en receptáculos que se cierran con tapas perforadas.

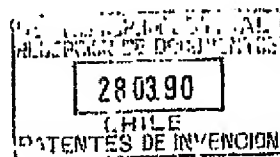
10. Se cuentan en cada partida las crisálidas arrastradas (influencia tóxica de la materia activa en el desarrollo de las cresas) y al cabo de 10 días se determina el número de moscas que han hecho eclosión de ellas.

15. Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran buena acción en esta prueba.

#### EJEMPLO 4

##### Acción contra Lucilia sericata

20. A 50° C, se añade a 9 cc de un medio de crianza 1 cc de una preparación acuosa que contiene 0,5 % en peso de sustancia activa. Se depositan luego en este medio de crianza alrededor de 30 larvas recién nacidas de Lucilia sericata y una vez transcurridas 48 y 96 horas se determina, por averiguación del índice de exterminio, la acción insecticida.



38688

030

Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran en esta prueba buena acción contra Lucilia sericata.

#### EJEMPLO 5

##### Acción contra Aedes aegypti

5.

En la superficie de 150 cc de agua colocada en un recipiente se deposita con pipeta solución acetónica de 0,1 % en peso de la materia activa hasta obtener una concentración de 800 ppm. Después de la evaporación de la acetona, se carga el recipiente con 30 a 40 larvas de Aedes de dos días de edad. Al cabo de 1, 2 y 5 días se averigua la mortalidad.

10.

Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran en esta prueba buena acción contra Aedes aegypti.

15.

#### EJEMPLO 6

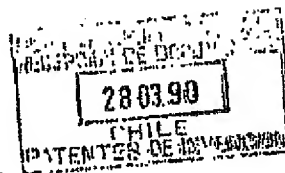
##### Acción insecticida por ingestión

Se rocían con emulsiones acuosas que contienen la materia activa en concentraciones de 0,75, 12,5 y 100 ppm unas plantas de algodón de unos 25 centímetros de altura, puestas en macetas.

20.

Una vez seca la empañadura de la aspersión, se pueblan las plantas de algodón con larvas de Spodoptera littoralis y respectivamente de Heliothis virescens en el tercer estadio larval. El experimento se realiza

25.



38688-031

a 24° C y con 60 % de humedad relativa del aire. Al cabo de 120 horas se determina la mortalidad porcentual de las larvas.

5. El Compuesto n° 1, conforme al Ejemplo 1, muestra acción con 0,75 ppm acción de 80 a 100 % (mortalidad) contra las larvas de Spodoptera y las larvas de Heliothis. El Compuesto n° 3 muestra acción de 80 a 100 % (mortalidad) con 12,5 ppm contra las larvas de Spodoptera y con 100 ppm contra las larvas de Heliothis.

10.

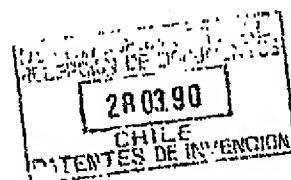
EJEMPLO 7Acción contra *Epilachna varivestis*

15. Se rocían unas plantas de Phaseolus vulgaris (alubias enanas) de unos 15 a 20 centímetros de altura con preparaciones de emulsión que contienen la materia activa respectiva en concentraciones de 800 ppm. Una vez seca la empañadura de la aspersion, se aplican a cada planta cinco larvas de Epilachna varivestis (gorgojo mejicano de la alubia o habichuela) en el cuarto estadio larval.

20.

Se encapuchan con un cilindro de plástico, cubierto por una tapa de gasa de cobre, las plantas infestadas y se las guarda a 28° C y con 60 % de humedad relativa del aire.

25. Al cabo de 2 y de 3 días se determina el porcentaje de mortalidad. Para evaluar los eventuales daños por ingestión (antifeeding-effect), los trastornos





38688

032

del desarrollo y las perturbaciones en la muda, se observa durante tres días más a los insectos que han sido sometidos al experimento.

5. Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran buena acción en esta prueba.

EJEMPLO 8

Acción ovicida contra Heliothis virescens

10. Se mezclan cada vez con agua suficiente para que se forme una emulsión acuosa con una concentración de materia activa de 800 ppm porciones cuantitativas correspondientes de una formulación en polvo que contiene 25 % en peso de la materia activa en examen.

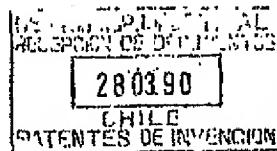
15. En esas emulsiones de materia activa se sumergen durante tres minutos puestas de un día de Heliothis, colocadas sobre celofán, que luego se escurren sobre filtros redondos. Se depositan en cápsulas de Petri las puestas así tratadas y se las guarda en la obscuridad. Al cabo de 6 a 8 días se determina el índice de eclosión en comparación con el de los controles, no tratados.
- 20.

Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran buena acción en esta prueba.

EJEMPLO 9

Acción sobre Laspeyresia pomonella (huevos)

25. Se sumergen por un minuto en una solución acuosacetónica que contiene 800 ppm de la materia activa



38688

- en examen unos huevos de Laspeyresia pomonella, procedentes de una puesta de 24 horas a lo sumo y depositados sobre papel de filtro. Cuando la solución está seca, se depositan los huevos en cápsulas de Petri y se los
5. deja a temperatura de 28° C. Seis días más tarde se averigua el porcentaje de eclosión de los huevos tratados y se determina la mortalidad porcentual.

Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran buena acción en esta prueba.

10.

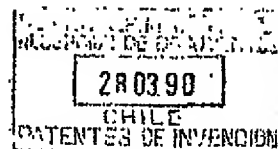
EJEMPLO 10

Influencia en la reproducción del *Anthonomus grandis*

- Se trasladan unos Anthonomus grandis adultos, de eclosión no anterior a las veinticuatro horas, en grupos de 25 individuos cada uno a jaulas con paredes de rejilla. Luego se sumergen las jaulas ocupadas por
15. los escarabajos, durante 5 a 10 segundos, en una solución acetónica que contiene 400 ppm de la materia activa en examen.

- Quando los escarabajos están otra vez secos,
20. se los deposita, para la cópula y la puesta de los huevos, en cubetas cubiertas y que contienen alimento.

- Dos a tres veces por semana se arrastran con agua corriente los huevos puestos, se cuentan, se desinfectan por sumersión durante dos a tres horas en
25. un desinfectante acuoso y luego se guardan en cubetas que contienen una dieta larval apropiada. Siete días



38688

más tarde se averigua el porcentaje de mortalidad de los huevos, o sea cuantas larvas se han desarrollado de los huevos depositados.

5. Para determinar la duración del efecto influenciador de la reproducción que tienen las materias activas del ensayo, se sigue examinando las puestas de los escarabajos por más tiempo, es decir, durante un período de unas cuatro semanas. La evaluación se realiza basándose en la disminución del número de huevos puestos y el de las larvas nacidas de ellos, en comparación con los controles, no tratados.
- 10.

Los compuestos n° 1 y 3, conformes al Ejemplo 1, muestran en esta prueba una acción ovicida de 80 a 100 %.

15.

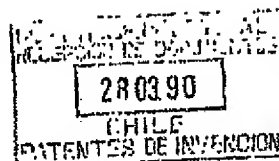
EJEMPLO 11

Acción contra *Anthonomus grandis* (adultos)

20. Se rocían con respectivas preparaciones de emulsión acuosas, humectables, que contienen 400 ppm de la materia activa en examen, dos plantas de algodón, puestas en macetas, que no hallan en el estadio de las seis hojas.

25. Cuando está seca la empañadura de la aspersión (lo que ocurre al cabo de 1 ½ horas aproximadamente), se puebla cada planta con 10 escarabajos (*Anthonomus grandis*) adultos.

Se encapuchan con cilindros de plástico cuyas aberturas superiores están cubiertas con gasa,



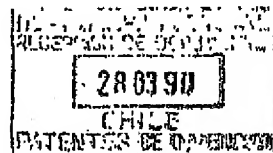
38688

035

para evitar la evasión de los escarabajos, las plantas que se han tratado y luego poblado con los escarabajos. Luego se guardan las plantas a 25° C y con un 60 % de humedad relativa del aire.

5. La evaluación se efectúa a los 2, 3, 4 y 5 días, tomando por base la mortalidad porcentual de los escarabajos utilizados en el experimento (porcentaje de decúbito supino), así como la acción "antifeedant" respecto a las partidas de control, no tratadas.

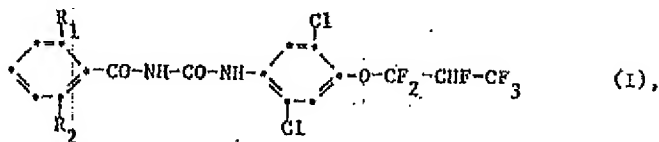
10. Los compuestos de la fórmula I conformes al Ejemplo 1 muestran buena acción en esta prueba.



REIVINDICACIONES

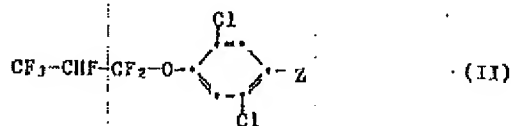
38688

1. Compuestos de N-benzoil-N'-2,5-dicloro-4-hexafluoropropiloil-fenilureas substituidas, con acción insecticida y acaricida fitoprotectora, de la fórmula general I

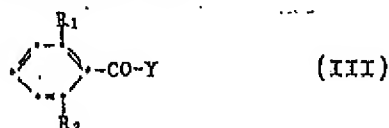


caracterizadas porque  $R_1$  significa hidrógeno, flúor, cloro o metoxilo; y  $R_2$  significa flúor, cloro o metoxilo, y de sus sales metálicas.

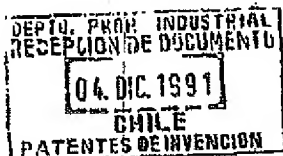
2. Procedimiento para la preparación de los compuestos de la reivindicación 1, de la fórmula I, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de la fórmula II



en la que Z tiene el significado de  $\text{-NH}_2$  o  $\text{-N=CO}$ , con un compuesto de la fórmula III



en la que Y tiene el significado de  $\text{-N=CO}$ ,  $\text{-NH-COOR}$  o  $\text{-NH}_2$ ,  $R_1$  y  $R_2$  tienen los mismos significados que se les han adjudicado antes para la fórmula I y R significa un radical alquílico de 1 a 8 átomos de carbono, que eventualmente está substituido con halógeno, con la condición de que cuando Z significa  $\text{-N=CO}$ , Y tiene el significado de  $\text{-NH}_2$ , y, eventualmente, convertirse un compuesto de la fórmula I obtenible en una de sus sales metálicas.



pp: CIBA-GEIGY AG.